

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

labeled with S-35 by the method of isotope exchange (Anorova) 32. Reaction of epichlorohydrin and styrene oxide with ketene (Dashkevich) 29. Production of poly(vinyl chloride) (Muresan) 47. More data on butane oxidn. (Steitz) 52. Theoretical study of the inductive effect in aliphatic compls. (Senent-Perez) 3.

Patents: App. for the production of acetylene by incomplete combustion of hydrocarbons by means of O (Danz) 25. 1-Nitro-3-(2,2,2-trinitroethyl)guanidine (Hageman) 51. Halophosphorus compls. (Birum) 33. 2,3-Bis(trifluoromethyl)-1,3-butadiene homopolymers (McKusick) 47.

Gaertner, Max, and Sepitka, Andrej: Kontrola výroby kysliciny mliecnjej. Bratislava: Slovenske Acad. Ved. 256 pp. Kes 32.

Dimerization of olefins. Imperial Chemical Industries Ltd. (by Peter Smith and Reginald E. Goddard). Brit. 876,680, Sept. 6, 1961, Appl. Feb. 11, 1959; 5 pp. A process for the dimerization of olefins, in which one olefin contg. the CH:CH₂ group and a reaction medium contg. an org. Al compd. are continuously introduced into a reactor at temp. greater than 50°, and velocities greater than 6, is described. Crit. velocity (V_c) is defined as being equal to $2100 \mu/D\rho$, where D = diam. of the reactor, μ and ρ are abs. viscosity and densities of the mixed olefin and reaction medium. In an example, when a soln. contg. 1.27 kg. AlEt₃ and 33.8 l. decahydronaphthalene was mixed with propylene to give Al/C₃H₆ ratio of 0.023, and fed to a reactor, operated at 250 atm. and 300°, at a rate of 0.30 ft./sec. ($V_c = 0.17$ ft./sec.), 507 g. dimer/l./hr. was obtained as compared to 172 g. dimer/l. reactor space/hr., when the velocity of the mixt. was 0.0025 ($V_c = 0.031$) at a liquid propylene rate of 2.5 l./hr.

R. S. Mann

Isoprene. British Hydrocarbon Chemicals Ltd. (by Anton W. Freud, John Habeshaw, and Wilfred J. Oldham). Brit. 879,624, Oct. 11, 1961, Appl. Aug. 6, 1959; 7 pp. Catalytic decompn. of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane (I) yields larger quantities of isoprene in the presence of isobutene than in the absence of added isobutene. Thus, a mixt. of H₂O (partial pressure 560 mm.), I (100), and recycle isobutene (100) was pumped through a vaporizer over 10 cc. of boron phosphate catalyst at 300° and av. space velocity of 250 moles/l./hr. Then the reaction product was condensed and sepd. into aq. (contg. formaldehyde) and org. phases (contg. isoprene, isobutene, and unconverted I) and yielded 78.5 isoprene, 4.5 isobutene, and 103.5 moles of formaldehyde for 100 moles of I converted. At catalyst age of 1 hr., 88.5% I was converted; and at age 7 hrs. 64.5% I was converted. Isoprene was produced at 1515 at catalyst age of 1 hr., and 1150 g./l./hr. at 7 hrs. The process was repeated with partial pressure of the feed H₂O at 660 and of I at 100 mm. At catalyst age 1 hr., 85% I had been converted and 72 moles of isoprene was produced at rate of 1305 g./l./hr. Similarly, at 350°, partial pressure of feed components of 180 for isobutene, 95 for I, and 485 mm. for H₂O, space velocity of feed over catalyst of 250 moles/l. catalyst/hr., 47.1 isoprene, 0.8 isobutene and 29.2 g. formaldehyde/100 g. of I were formed as compared with 42.4 g. isoprene, 10.5 isobutene and 28.7 g. formaldehyde when no isobutene was added to the reaction mixt. and partial pressure of H₂O was 665 and of I was 95 mm.

Joanne P. Collins

Dimers of 2-methyl-1-pentene and derivatives of dimers thus obtained. Manufactures de Produits Chimiques du Nord, Etablissements Kuhlmann (by Stanislas Ratajczak and Alfred Paris). Fr. 1,274,529, Feb. 28, 1962, Appl. Sept. 2, 1960; 5 pp. 2-Methyl-1-pentene (I) (1 kg.) charged to a dry 2 l. flask equipped with a column of glass rings and a reflux condenser, treated with a definite amt. of BF₃ at ambient temp., kept 4 hrs., heated at the b.p. under total reflux, the temp. progressively raised, when the temp. reached 15-60° the heating discontinued, and the mixt. fractionated at 13 mm. gave the following results in a series of 4 runs [cc. gaseous BF₃ used, g. I used, duration of heating (hrs.), boiling temp. attained, g. I recovered, g. dimer of I, g. higher polymers of I given]: 275, 1000, 15, 160°, 74, 836, 90; 500, 1000, 10, 155°, 90, 808, 102; 500, 1000, 10, 160°, 70, 852, 78; 500, 1000, 6, 155°, 78, 846, 76. The dimer of I had n_D^{20} 1.4410, d_{20}^{20} 0.775, b_{12} 79-84°. The dimer of I was useful as an intermediate, e.g., it could be transformed into aldehydes and aces. (oxo process) and the

latter used for the prepn. of detergents and plasticizers, or converted into detergents of the alkylbenzenesulfonic acid type.

Martin J. Braker

Halogenated organic compounds. Murray Hauptschein and Milton Braid (to Pennsalt Chemicals Corp.). U.S. 3,002,031, Sept. 26, 1961, Appl. Jan. 30, 1959; 5 pp. To an evacuated monel autoclave at 196° contg. 156 g. CF₂-CICF₂ is added 50 g. CF₂:CF₂ and 37.5 g. CF₂CF₂:CF₂. The mixt. is heated to 220° with shaking for 5 hrs. to give 50 g. CF₂CICF(CF₂)[CF₂CF(CF₃)]_n[CF₂CF₂]_m, where the overall n:m ratio is about 6:1 and the value of n + m is 3-8. The copolymer is distd. to give 4 fractions b_{0.1} 30-60° and an undistd. residue. The chlorination and fluorination of the fractions is described. Ferdinand Martinez

2,3-Dichloro-1,3-butadiene. E. I. du Pont de Nemours & Co. Brit. 880,077, Oct. 18, 1961; U.S. Appl. Dec. 1, 1958; 4 pp. A mixt. contg. 25 ml. 1,4-dichloro-2-butyne (I), 3.2 g. CuCl, 1.6 g. ethylamine hydrochloride, 5 ml. dimethylformamide (solvent) and 0.1 g. *p*-tert-butylcatechol (antioxidant and polymerization inhibitor) was refluxed 1/2 hr. in a 100 cc. flask equipped with magnetic stirrer and distn. column. The product, 24.5 g. 2,3-dichloro-1,3-butadiene (II) (b₉₀₋₁₁₀ 45-50°), was distd. as formed. Similarly, refluxing and distg. 8 g. CuCl, 8 g. MeNH₂.HCl, 16 ml. dimethylbenzamide, 0.05 g. phenothiazine, and 0.05 g. *p*-tert-butylcatechol with 25 ml. I 1 1/2 hrs. yielded 28.5 g. II. Also, II was prepd. using HCl as the substance supplying Cl ion. Thus, 33 g. CuCl, 50 g. methylamine hydrochloride, 0.5 g. powd. Cu, 0.1 g. *p*-tert-butylcatechol and 75 ml. coned. HCl was stirred in a reaction vessel satd. with HCl gas at room temp. Then, 25 ml. I was added to the mixt., which heated spontaneously. After 2 hrs., the mixt. was heated to 80° at atm. pressure and HCl gas added continuously for 1 1/2 hrs. After addnl. heating at 80° 40 min., the mixt. was steam distd. at a pot temp. of 110° (atm. pressure) and yielded approx. 8.5 ml. I and 8.5 ml. II. Reaction of 43 g. 2-butyne-1,4-diol (III), 10 ml. dimethylformamide, and 3.5 g. methylamine hydrochloride with 150 g. phosgene at 5-10° and at 50° 1 1/2 hrs. after the phosgene is added, yielded I and CO₂. Then, the mixt. was heated to 110° and cooled prior to addn. of 7 g. CuCl and 0.1 g. *p*-tert-butylcatechol. Distn. at 40-60° (100 mm.) yielded 48 g. oil (mainly I and some II). Also, II was prepd. by addn. of 172 g. III plus 340 ml. coned. HCl to a mixt. of 350 ml. coned. HCl, 40 g. KCl, 5 g. powd. Cu, and 1 g. phenothiazine in the presence of N (contg. 0.1 mole-% N₂O₂) at 80° followed by heat at 80° for 1/2 hr. and distn. Similarly, 430 g. III in 850 coned. HCl added to a mixt. of 880 ml. coned. HCl, 200 g. CuCl, 100 g. KCl, 15 g. Cu, 2 g. *p*-tert-butylcatechol and 30 ml. Butyl Carbitol at 100-11° over a period of 3 hrs. in the presence of N contg. N₂O₂ yielded 213 g. II upon steam distn. Also, 755 g. of an oil, mainly II, was prepd. by direct distn. from a reaction mixt. of 125 ml. coned. HCl, 25 g. CuCl, 1 g. Cu, and 25 g. 40% aq. soln. III in the presence of N contg. N₂O₂ and gaseous HCl. If Cl or ZnCl₂ was substituted for CuCl, only tars were formed. Infrared examn. of mixts. of I with Cu, CuCl₂, HgCl₂, ZnCl₂, or CuCl and piperidine showed no isomerization after heating at 100° for 7 hrs. and standing at room temp. for 1 week. Joanne P. Collins

Tetraalkylammonium borates. John F. Mulloy (to Dow Chemical Co.). U.S. 3,005,012, Oct. 17, 1961, Appl. Mar. 20, 1959; 2 pp. (Me₃NR)₂H₂BO₂ compds. where R is an alkyl radical contg. 8-22 C atoms were prepd. from (Me₃NR)OH [prepd. from an aq. soln. of (Me₃NR)Cl and AgO] and H₂BO₂. Dodecyltrimethylammonium borate (Me₃NC₁₂H₂₅)₂H₂BO₂ (I) (65% yield) was prepd. by dissolving 66 g. dodecyltrimethylammonium chloride in 230 g. H₂O, adding 39 g. dodecyltrimethylammonium chloride in 230 g. H₂O, adding 39 g. AgO, stirring 15 min., and filtering to remove the AgCl. The filtrate was decolorized and filtered and the hydroxide and 15 g. H₂BO₂ were heated on a steam bath at 40-50 mm. to remove the H₂O formed. I (48 g.) remained as residue. In a similar manner tridecyltrimethylammonium borate and hexadecyltrimethylammonium borate were prepd. These compds. are useful as nematocides and growth inhibitors for grasses. L. M. Carter

Purification of quaternary ammonium compounds. Lincoln D. Metcalf and Milton A. Mitz (to Armour & Co.). U.S. 3,024,283, Mar. 6, 1962, Appl. Apr. 1, 1958; 5 pp. Anion exchange of a quaternary ammonium compound (QAC) is effected by passing QAC in alc. through a cation exchange column, washing the column with 25 ml. 3A alco-

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 837.711.

N° 1.274.529

Classification internationale :

C 07 c

Procédé de préparation de dimères du 2-méthyl-1-pentène, dimères ainsi obtenus et leurs dérivés. (Invention : Stanislas RATAJCZAK et Alfred PARIS.)

Société anonyme dite : MANUFACTURES DE PRODUITS CHIMIQUES DU NORD
ÉTABLISSEMENTS KUHLMANN résidant en France (Seine).

Demandé le 2 septembre 1960, à 17 heures, à Paris.

Délivré par arrêté du 18 septembre 1961.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 43 de 1961.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7,
de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention concerne la dimérisation sélective du 2-méthyl-1-pentène.

On sait que le propylène, placé dans des conditions appropriées de température et de pression en présence d'aluminium-alcoyle, se dimérise en 2-méthyl-1-pentène. Une des caractéristiques essentielles de ce procédé est le rendement très élevé en 2-méthyl-1-pentène : en d'autres termes, la dimérisation ne s'accompagne que dans une très faible mesure du doublement du dimère primitif, le méthylpentène, qui aboutirait à la formation d'une oléfine en C₁₂.

La raison invoquée pour expliquer cette impossibilité est l'absence d'hydrogène actif sur le carbone secondaire de la double liaison, lequel carbone est lié à un groupe méthyle. Par ailleurs, il a été reconnu que le 2-méthyl-1-pentène peut s'additionner au propylène dans les conditions de sa propre formation pour aboutir à une oléfine en C₉ (nonène) laquelle pourrait théoriquement, par une addition du même type, aboutir finalement à une oléfine en C₁₂.

Cependant, ces réactions d'addition successives ne sont pas recherchées en général, en présence des catalyseurs aluminium-alcoyle, bien que les produits résultant constituent des matières premières de valeur pour la synthèse chimique.

La principale raison en est que la formation des oléfines en C₉ et C₁₂, pour autant qu'elle puisse être réalisée avec des rendements acceptables, complique dans une très grande mesure le recyclage du catalyseur aluminium-alcoyle de la dimérisation du propylène et finit par le rendre moins actif par suite d'un alourdissement des radioaux alcoyles liés à l'atome d'aluminium.

Par ailleurs, on a déjà proposé de réaliser la dimérisation d'un mélange d'oléfines en C₆-C₁₂

par chauffage d'un tel mélange avec un catalyseur constitué par un complexe, formé à l'avance, de trifluorure de bore, et d'un éther alcoylique, tel que l'éther éthylique et en présence d'un excès de trifluorure de bore, la proportion du complexe par rapport au mélange d'oléfines en C₆-C₁₂ étant de l'ordre de 4 à 6 % en poids. L'utilisation d'un tel complexe comme catalyseur a résulté des recherches effectuées à la suite de constatations faites au sujet de l'effet défavorable dans la dimérisation d'oléfines en C₆-C₁₂, de certains autres catalyseurs et notamment du fluorure de bore seul, très certainement dans les proportions usuelles d'environ 4 % en poids des oléfines de départ, ledit fluorure utilisé seul conduisant à une certaine dimérisation desdites oléfines mais, simultanément, à la formation de divers trimères, tétramères, etc., en quantités tellement importantes que le rendement en dimères devient sans intérêt industriel.

La présente invention a pour objet un procédé qui permet, en partant de 2-méthyl-1-pentène, d'obtenir pratiquement le seul dimère de ce composé, c'est-à-dire une oléfine en C₁₂, sans avoir recours à un complexe du type susmentionné et en ayant recours au seul trifluorure de bore.

Ce procédé consiste fondamentalement à chauffer le 2-méthyl-1-pentène, à une température de l'ordre de 45 à 180 °C et de préférence comprise entre 55 et 170 °C, en présence d'une quantité de trifluorure de bore de l'ordre de 0,5 à 5 pour mille, et ne dépassant pas de préférence 2 pour mille, en poids de l'oléfine de départ, les précautions nécessaires étant prises pour assurer l'évacuation de la chaleur réactionnelle.

La durée de la polymérisation est d'environ 6 à 12 heures et la réaction peut être réalisée de façon discontinue ou continue.

La limitation de la quantité de trifluorure de bore mise en œuvre constitue la caractéristique fondamentale de l'invention, tout excès de ce catalyseur conduisant à une augmentation considérable de la proportion de polymères supérieurs non souhaités dans le produit final.

En outre, il a été prouvé que pour assurer la sélectivité de la réaction, objet de l'invention, il est absolument nécessaire de prendre toutes dispositions pour évacuer immédiatement la chaleur dégagée par la dimérisation. Cela n'implique nullement la nécessité de mener, en discontinu, l'opération à température constante, mais simplement l'obligation d'éviter toute élévation non contrôlée de la température du milieu réactionnel.

Le mécanisme de la dimérisation conforme à l'invention n'a pas été élucidé avec certitude; cette dimérisation est peut-être précédée d'un déplacement de la double liaison avec apparition d'un hydrogène mobile, cas auquel le fluorure de bore assurerait ce traitement préalable à la dimérisation. L'invention n'est d'ailleurs pas liée dans sa nature au mécanisme simple ou complexe des réactions impliquées.

Les exemples ci-après indiquent les conditions opératoires à suivre et les rendements obtenus conformément à l'invention.

On a utilisé, pour la réalisation de ces exemples, un appareillage constitué essentiellement par un ballon de deux litres de capacité, surmonté d'une colonne à anneaux de verre de 40 cm de longueur et d'un réfrigérant à reflux. Après s'être assuré que l'appareillage est parfaitement sec, on a introduit dans le ballon 1 000 g de 2-méthyl-1-pentène. On a ensuite envoyé dans le ballon, à température ambiante, selon les exemples 275 à 500 cm³ de trifluorure de bore gazeux.

Après quatre heures de repos, on a chauffé le ballon de réaction que l'on a alors maintenu en ébullition sous reflux total. Dans ce mode de travail c'est le reflux de méthylpentène qui assure, spécialement au début de l'opération, l'évacuation des calories réactionnelles. La température du bouilleur s'est élevée progressivement, ce qui a donné une appréciation du degré de dimérisation de l'oléfine. Dès que celle-ci a atteint 155 à 160 °C, selon les cas, on a arrêté le chauffage puis on a fractionné le produit de réaction sous une pression de 13 mm Hg.

Les deux tableaux ci-dessous résument les conditions opératoires des différents essais effectués ainsi que les résultats obtenus, étant entendu que par « polymères », on entend, dans le tableau n° 2, les trimères, tétramères, etc., indésirables.

TABLEAU 1
Conditions opératoires

Exemple n°	Forme du BF ₃	BF ₃ mis en œuvre		2-méthyl-1-pentène mis en œuvre	Durée du chauffage	Température du bouilleur à la fin
		cm ³	g			
				g	heures	°C
1.....	gaz	275	0,8	1 000	15	160
2.....	gaz	500	1,45	1 000	10	155
3.....	gaz	500	1,45	1 000	10	160
4.....	gaz	500	1,45	1 000	6	155

TABLEAU 2
Résultats obtenus

Exemple n°	2-méthyl-1-pentène non transformé		Dimère produit		Polymères formés		Rendement en dimères
	g	%	g	%	g	%	
							%
1.....	74	7,4	836	83,6	90	9,0	90,3
2.....	90	9,0	808	80,8	102	10,2	88,8
3.....	70	7,0	852	85,2	78	7,8	91,7
4.....	78	7,8	846	84,6	76	7,6	91,8

Après rectification du mélange réactionnel dans une colonne de puissance suffisante, les caractéristiques principales du dimère obtenu conformément à l'invention sont les suivantes :

Zone d'ébullition : 79-84 °C sous 13 mm Hg;
Poids moléculaire : 168;

Fonctions -C = C-/kg : 6,04;

n_D^{20} : 1,4410;

D_4^{20} : 0,775.

En continu, la réalisation du procédé est très avantageuse en ce sens qu'elle permet un recyclage d'une partie des produits en cours de transforma-

tion. Dans ces conditions particulières d'exécution, la proportion de polymères supérieurs à C_{12} a pu être réduite à moins de 3 % du méthylpentène de départ, à condition d'utiliser un dispositif efficace pour l'évacuation de la chaleur réactionnelle.

L'oléfine en C_{12} obtenue dans le présent procédé n'est pas un corps pur mais sa courbe d'ébullition est beaucoup plus resserrée que celle des oléfines en C_{12} obtenues dans la polymérisation du propylène par les voies habituelles c'est-à-dire des produits dénommés généralement tétra-propylènes. Le diagramme annexé représente les courbes d'ébullition obtenues sous 760 mm Hg, selon la norme ASTM, respectivement pour l'oléfine en C_{12} conforme à l'invention (trait plein) et pour un tétrapropylène du commerce (tireté).

L'analyse chromatographique confirme cette indication. Sur une dizaine d'isomères que contient le dimère de 2-méthylpentène, huit ne sont contenus qu'en faible quantité et deux prédominent très nettement alors que, dans le tétrapropylène, on décèle en tout une quinzaine d'isomères dont une dizaine en quantités du même ordre.

Il résulte de cette réduction de la zone d'ébullition la possibilité effectivement constatée d'obtenir des aldéhydes et des alcools plus purs par oxonisation, lorsque l'on utilise le dimère de méthylpentène à la place du tétrapropylène courant.

En effet, les alcools formés par oxonisation (terme qui désigne ici l'hydroformylation suivie d'hydrogénation éventuelle) ont un point d'ébullition nettement plus élevé que les oléfines individuelles dont ils proviennent ou que les paraffines formées par hydrogénation parasite, mais si la zone d'ébullition de celles-ci est large, il s'ensuit que le point d'ébullition des alcools les plus légers peut se rapprocher de façon gênante de celui des oléfines ou des paraffines les moins volatiles.

C'est pourquoi le dimère de méthylpentène préparé suivant le procédé décrit et dont l'intervalle d'ébullition est étroit se prête particulièrement bien à l'obtention d'alcools « Oxo » de haute pureté. Il en est de même des aldéhydes.

L'oxonisation du dimère en question s'effectue sans complication et avec des rendements supérieurs à ceux qu'on observe au départ des tétramères courants. Par ailleurs, la conversion du dimère de 2-méthylpentène en alcoylbenzène s'effectue dans de très bonnes conditions et avec des rendements élevés.

Les alcools résultant de l'oxonisation du dimère en question peuvent, de façon connue, être transformés en esters, détergents (en particulier alcoyl-

sulfates) ou plastifiants (en particulier phtalates, phosphates...). On a mis en évidence que les qualités pratiques d'emploi de ces esters sont au moins égales à tous points de vue à celles des dérivés correspondants des divers alcools en C_{12} .

De même, les détergents obtenus en transformant le dimère de 2-méthylpentène en alcoylbenzène, en sulfonant cet alcoyle et en neutralisant l'acide résultant par la soude l'ammoniac ou les bases organiques, possèdent des propriétés d'emploi remarquables.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

1° Un procédé de préparation de dimère du 2-méthyl-1-pentène, consistant fondamentalement à chauffer ledit composé à une température de l'ordre de 45 à 180 °C et de préférence comprise entre 55 et 170 °C, en présence d'une quantité de trifluorure de bore de l'ordre de 0,5 à 5 pour mille, et ne dépassant pas de préférence 2 pour mille en poids, de l'oléfine de départ, toutes dispositions étant prises pour l'élimination rapide de la chaleur réactionnelle.

2° A titre de produits industriels nouveaux :

a. Le produit de dimérisation du 2-méthyl-1-pentène susceptible d'être obtenu selon le procédé ci-dessus défini;

b. Les produits résultant de l'oxonisation dudit produit de dimérisation, tels qu'alcools et aldéhydes;

c. Les produits résultant de la condensation dudit produit de dimérisation avec les carbures aromatiques et en particulier le benzène;

d. Les produits d'estérification des alcools cités au paragraphe b ci-dessus par des acides minéraux ou organiques menant en particulier à des détergents ou plastifiants, lesdits alcools pouvant être employés tels quels ou après avoir subi une oxyéthylation c'est-à-dire une fixation d'oxyde d'éthylène en proportion quelconque sur leur propre molécule;

e. Les produits d'oxydation ou d'amination des aldéhydes cités au paragraphe b ci-dessus;

f. Les produits de sulfatation des alcoyles cités au paragraphe c ci-dessus, quel que soit l'agent sulfonant utilisé.

Société anonyme dite :

MANUFACTURES DE PRODUITS CHIMIQUES DU NORD
ÉTABLISSEMENTS KUHLMANN

Par procuration :

HARLÉ & LÉCHOPIEZ

N. 1.274.529

Société Anonyme dite :
Manufactures de Produits Chimiques du Nord
Établissements Kuhlmann

Pl. unique

